第 27 卷 第 4 期 2015 年 7 月
腐蚀科学与防护技术 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.4 Jul. 2015

经验交流

污水回注井油套管腐蚀结垢治理

韩东兴 解永刚 田喜军 胡均志 王 轩
中国石油长庆油田分公司第二采气厂 西安 710200

摘要: Y气田由于天然气处理厂污水回注井腐蚀、结垢情况较为严重,造成该处理厂污水回注能力下降,影响气田安全生产。本文通过对污水井油、套管腐蚀进行检测,系统地分析了污水水样、垢样。根据现场实际生产状况,提出对Y气田污水回注井进行水质控制、防腐清垢等综合治理的方案。

关键词: 污水井 腐蚀结垢 水质分析 防腐除垢 综合治理
中图分类号: TG982 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0396-05

1 前言

油、气田污水回注是长期行为,其特点是含有大量的Ca,Mg,Ba和Sr等易成垢离子在管道内壁结垢,减小管道过流面积,更严重的是由于垢层的不均匀性,产生局部腐蚀或点蚀穿孔。常用的除垢方法有物理除垢、化学除垢、工艺除垢等[1]。

Y气田污水回注井自投运以来,随生产时间的增加,井筒结垢问题、污水回注井回注压力回升快问题,井筒油、套管腐蚀问题陆续表现出来[2]。因此通过对井筒进行24臂井径仪 (MIT)+磁测井仪 (MTT) 腐蚀检测,调查污水回注井腐蚀状况,更换"外喷内涂"特种油管,控制污水回注井井筒腐蚀程度。开展复合酸化解堵,调整注水制度,提高污水回注效率。强化源头污水处理、控制回注水指标等一系列措施,保证污水回注井安全、环保的生产。

2 污水井水垢样、油套管分析

2.1 回注污水水质分析

Y气田回注污水包括含油含醇生产污水,生活污水,处理厂各类装置生产污水。经过对Y气田含油含醇污水组成性质及处理效果进行分析评价发现:Y气田含油污水是一种含有固体杂质、液体杂质、微生物、溶解气体和溶解盐类等多组分的复杂多相体系 (见表1)。目前该气田采用"湿气输送"地面工艺模式,从天然气中分离出来的含油、含醇污水全部进入污水处理系统进行处理。这使得Y气田含油污水水质波动很大 (如5、6月未检出细菌,8月检测出硫酸盐还原菌 (SRB)、腐生菌 (TGB)、组分更趋于复杂 (含油、高矿、含菌、含醇),对污水处理工艺提出了更高的要求[3]。

Y气田回注污水属于弱酸性,低碱度,高硬度,高矿化度的 $CaCl_2$ 水型,水体组成性质整体稳定,悬浮物、含油量变化大,含一定量的还原菌和腐生菌[4]。由于悬浮物 (最大变化幅度72 mg/L),含油量 (最大变化幅度1040 mg/L) 每个月都存在不同幅度的变化,以及多以络合物存在的 Fe^{3+},给污水预处理增加了难度。这就造成回注污水携带的 Ca^{2+}、悬浮物、油份机杂、细菌以及细菌氧化还原产物,可形成沉淀、积聚,造成回注井堵塞的重要影响因素。

2.2 结垢成分分析

将污水井垢样进行有机物提取,并进行无机物酸溶、碱溶分析。首先将垢样加入索氏提取器中,用甲苯进行回流提取10 h,冷却后称取固体无机垢样质量,计算出有机垢含量为16%~21%。称取无机垢样,加入1∶1的HCl溶液,溶解10 h后,过滤,干燥,计算发现酸不溶物含量为63%~70%;继续称取无机垢样,加入20 % NaOH溶液,溶解10 h后,过滤,干燥,计算发现碱不溶物含量为94%～99% (见表2)。同时对垢样中无机物成分通过X射线衍射实验进行确定。

通过对XRD分析和化验结果可初步推断,垢样的主要组分为 Ca^{2+} 的碳酸盐和 Ba^{2+},Sr^{2+} 的硫酸盐,其中 $[MgO(0.1)CaO(0.9)]CO_3$ 50%,$[BaO(0.5)SrO(0.5)]SO_4$ 8.33%,另含有 Fe^{2+},Fe^{3+} 的碱式 (羟基) 氧化物,说明结垢趋势非常明显,主要体现为 Ca^{2+},Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 的结垢,应尽快采取有针对性的防垢措施。Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的碱式氧化物的存在说明管线被腐蚀,因此还应采取一定的防腐措施。

2.3 结垢腐蚀部位及对油套直径的影响

Y气田污水回注井污水回注系统压力回升快,

定稿日期: 2014-09-05
作者简介: 韩东兴,男,1983年生,硕士,工程师
通讯作者: 韩东兴,E-mail:hdxing_cq@petrochina.com.cn,研究方向为油气田开发和气田防腐
DOI:10.11903/1002.6495.2014.245

回注1~2个月压力就会上升2~3 MPa，严重影响污水井回注能力，通过对两口污水回注井的MIT+MTT检测发现，在部分井段油、套管均存在不同程度的结垢、腐蚀现象。

2#井的MIT+MTT测井结果显示其末端油管有重度腐蚀。从该井MIT和MTT曲线图上观察，以847.76 m为界限，下部存在井径变大的现象，从MTT测井曲线上看在847.76 m以下存在壁厚变薄的现象，故认为847.76 m以下普遍存在腐蚀现象。在842.70~860.00 m，1003.60~1021.46 m等段存在结垢现象。而在其在射孔层位912.83~913.95 m，937.84~939.93 m和943.05~948.82 m处存在明显的缩径现象(油管内径73.06 mm，缩径至69.04 mm)。

3 污水井结垢、腐蚀原因分析

3.1 水质复杂

通过对Y气田多工段水样分析发现(见表3)，Y气田回注污水矿化度高(23000~29000 mg/L)，高价金属阳离子含量高(5000~7000 mg/L)，水中游离HCO_3^-质量浓度较高(590~3000 mg/L)，污水pH值较低在5~6左右，呈弱酸性，属于$CaCl_2$水型，水中存在一定量的悬浮物，这些都是导致回注水在井下产生结垢的重要因素[5]。测井时所取的地层反排水与回注前的回注罐内污水分析发现，回注井反排水较回注罐水Ca^{2+}损失了15%，∑Fe增长6倍，HCO_3^-多出了8%，SO_4^{2-}损失了66%，悬浮物增长了2.5倍。这表明，在井下有大量的碳酸盐与硫酸盐的难溶或不溶

表1 回注水系统水质分析结果

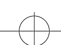
取样点	回注系统回注罐出水(①/②)			回注系统注水泵前		
取样时间	5月	6月	8月	5月	6月	8月
SS (mg/L)	27	69	99.5	29	53	47.5
pH	6.68	7.65	6.5	6.46	7.64	6.7
Cl^- (mg/L)	5036.51	6489.14	7736.18	4885.1	6495.33	7144.57
HCO_3^- (mg/L)	167.83	270.46	253.79	159.44	281.47	223.26
SO_4^{2-} (mg/L)	3281.47	55.52	42.6	4272.75	40.91	13.79
总铁 (mg/L)	75.56	未检出	41.47	37.36	未检出	4.19
Ca^{2+} (mg/L)	1426.21	1582.57	1453.88	1568.83	1589.88	2126.93
Mg^{2+} (mg/L)	69.2	144.94	146.19	173.01	136.81	223.79
总矿化度 (mg/L)	13189.95	10789.78	11987.23	14242.83	10799.7	11593.45
SRB (个/mL)	0	0	2.5×10^3	0	0	---
TGB (个/mL)	0	0	7×10^4	0	0	---

表2 污水井垢样分析表

垢样成分	组分含量 / %		
	第1根回注管	第9根回注管	第9根回注管
酸不溶无机物	66.86	69.53	63.29
碱不溶无机物	99.13	94.65	98.93
有机物	21.20	18.74	16.18

表3 多工段水质分析表

取样点	离子含量 / $mg\cdot L^{-1}$						悬浮物 $mg\cdot L^{-1}$	pH
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	∑Fe	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}		
卸车池	6734	527	21.9	630.31	18039	51.27	45	6.08
原料水	7001	577	13.63	607.33	18001.6	31.1	59	6.35
回注罐	5099	447.6	3.74	597.48	14197	27.74	58	6.15
回注井反排水	4844.4	382	22.28	3000.55	12606.3	9.24	199	5.59



物生成，同时还有金属腐蚀现象。井下大量悬浮物的出现，说明回注地层的渗透性受到了影响，加速了井筒结垢的因素。

3.2 水中悬浮物的影响

分别通过静置沉降和浓缩蒸馏两种方法获取悬浮物固体颗粒，在干燥后经过一级过滤，用XRD分分析残渣中的晶体成分发现固体悬浮颗粒的主要组分为SiO_2。其中静置沉降的悬浮物颗粒中SiO_2含量占84.2%，浓缩蒸馏悬浮物颗粒中SiO_2含量占75.31%。悬浮物颗粒经过二，三级过滤处理发现它们粒径细小 (小于10 mm占35%)、分布广泛 (0.5~100 mm)。而回注储层的孔径大小仅为0.6~6.5 mm。这也是结垢的一个原因。

4 污水井结垢腐蚀治理对策

就气田污水回注井存在的井筒腐蚀、结垢，地层堵塞等问题，单一的防腐、除垢、解堵技术不能满足生产需要，综合多种针对性技术、管理办法，同时对污水井进行防控才能达到预期效果[6]。整体思路是“控制回注水水质”与“井筒除垢防腐”同步进行。

4.1 水质控制

在回注水水质控制上，第一采用节点控制的方法，同时优化污水处理试剂，做到每一个处理单元都能达标；第二制定合理的回注制度，科学平稳注水，采用多井交替注水模式；第三调整污水过滤工艺，将原核桃壳过滤器与改性纤维球过滤器由并联模式改成串/并联模式，强化过滤效果。

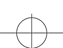
4.1.1 节点控制技术　回注污水的水质是影响污水井回注的主要因素，因此成功控制污水处理系统各单元污水处理指标，即可达到全程控制回注污水质量，保证任何一个节点出现问题，都能根据措施做出调整和控制[7]。Y气田回注污水主要有4项控制指标，要求pH值≥7.62，悬浮物≤25 mg/L，油份≤5.00 mg/L，甲醇≤0.1 mg/L。根据现场工艺流程以及各处设备的不同作用功效，划分出5个控制节点，并按照每个节点的功能，制定控制措施和控制要求(见表4)。

4.1.2 优化注水制度　根据Y气田回注层的吸水能力表现出的回注压力随注水周期呈弹性恢复特征，结合现场运行工艺，对Y气田制定了“双井交替注水”和“小排量间歇注水”污水回注制度[8]。Y气田有2口污水回注井，2号污水回注井为主力回注井，1号污水回注井为备用污水回注井。规定2号污水回注井每运行2个月，切换至1号污水回注井运行1个月，之后再切换至2号污水回注井。

污水回注速度越快，井底压力上升越快。因此回注井注水时采用小排量“温和注水”模式定量、平稳注水。[8]根据Y气田历年日均注水量，每天设置4~5个注水工段。每3 h为1个注水工段，注入量为3~5 m^3/h，每个注水工段至少间歇1 h，间歇时间可以根据回注压力变化灵活调整。

表4 Y气田污水处理节点控制表

工艺控制	影响因素	控制措施	控制要求
节点1: 污水灌	罐储能力、沉降时间	1、控制污水沉降时间 2、平衡罐储量与来水量	沉降时间>24 h
节点2: 组合处理设备	絮凝剂加注量、pH调节度、甲醇精馏程度、脱油脱烃程度	1、控制絮凝试剂加注比例 2、控制水质碱度 3、控制组合处理设备反应温度	pH值≥7.62 悬浮物≤25 mg/L 油份≤5.00 mg/L 甲醇≤0.1 mg/L
节点3: 回注灌	pH调节度, 塔底污水、锅炉污水、循环污水水中悬浮物超标	1、控制絮凝沉降时间 2、控制水质碱度	pH≥7.62 悬浮物≤25 mg/L 油份≤5.00 mg/L 甲醇≤0.1 mg/L
节点4: 过滤器	滤料的过滤效能	定期检测水样, 周期性更换滤料	悬浮物≤25 mg/L 油份≤5.00 mg/L
节点5: 回注井口	回注水质不达标	停注反排, 重新处理	pH值≥7.62 悬浮物≤25 mg/L 油份≤5.00 mg/L 甲醇≤0.1 mg/L



通过采用“双井交替注水”、“小排量间歇注水”模式,Y气田日注水量可达36~75 m³,月回注压力变化在1~2 MPa。减轻了注水期过程对地层的伤害,增大单井的可注水量,又避免了注水泵压上升过快,有效缓解注水井注水压力持续升高的问题。

4.1.3 两级串联污水过滤技术　Y气田原污水回注过滤工艺是双密度核桃壳过滤与改性纤维球过滤器并联对污水过滤,降低了过滤效率。通过将双密度核桃壳过滤器与改性纤维球过滤器进行串、并联接,运行时主要通过两级串联过滤,提升过滤效果[9]。

双密度核桃壳过滤器与改性纤维球过滤器都是去除悬浮物、油份机杂的有效方法。二者串联后使用能满足处理厂污水排放标准,经过过滤后的回注污水经检测,回注水机杂在3.9~4.7 mg/L (标准回注水机杂≤5.00 mg/L),回注水油份在17~21 mg/L (标准回注水油份≤25 mg/L)。

4.2 井筒除垢、防腐技术

在污水井井筒治理方面,首先采用复合酸洗技术除垢、杀菌、解堵,消除进井地带腐蚀、结垢及堵塞问题。第二步利用井下反排技术带出井底杂质,进一步减少地层堵塞物。第三步应用“外喷涂、内挤替”技术,对油管内、外壁分别进行喷涂防腐涂层,强化油管的抗腐蚀性能。

4.2.1 复合酸洗及缓蚀阻垢技术　由于Y气田污水井存在腐蚀、结垢、以及地层堵塞的综合性问题,单纯的盐酸或土酸酸化解堵,无法满足现场需要,所以根据其储层矿物分布状况、有效渗透率、油层厚度,结合气井筒腐蚀、结垢现状,采用复合酸化解堵技术进行治理[10]。治理的酸化液配方为:25 m³预处理液 (12.4%盐酸+5%乙酸+3%TW-1稳定剂+1%YS-1稳定剂+3%NW-1稳定剂+3%LHJ-络合剂+1%助排剂),10 m³前置液 (5%CLH-K1强氧化剂),25 m³砂岩复合酸主体酸解堵液 (3.1%盐酸+15%乙酸+6%磷酸+1%PS-1缓蚀剂+5%LHJ络合剂+1%助排剂+3%NW-1稳定剂+8%氟供体1+4%氟供体2+4%缓速解堵剂),顶替液 (清水)。其中预处理液清除近井地带的堵塞;前置液清除有机堵塞,氧化杀菌;砂岩复合主体酸解堵液进入地层微小孔道,改造地层渗透率;顶替液清除油套管内残余酸液,降低残余酸液对油套管的伤害。

治理方法是:首先采用水泥车正注清水压井两天,通过地面管线放喷降压,将油、套压降至0 MPa。然后正替活性水至套管大量返水,正替预处理液2.7 m³预处理。之后用预处理液、前置酸、主体酸、隔离液共58.3 m³对长3层段进行复合降压增注处理。最后挤入顶替液和挤注活性水共3 m³,按地质方案要求投注。经现场复合酸化处理的Y气田2#污水井,在原日均注水量的条件下,该井回注压力持续稳定在5~6 MPa之间,回注压力下降2~4 MPa。

4.2.2 井下负压反排技术　鉴于酸洗井成本高,且对底层、油套管柱有次生伤害,因此能够结合现场流程,对回注井进行反排增注技术改造,利用原始地层压力,对回注层进行反排,解除进入地层孔道中的有机物、无机物复合堵塞,从而起到提高地层渗透率、增强回注能力的作用[11]。

该技术是通过控制井口阀门,先用油管泄压,待压力落零后,启动回注水泵,通过套管注水,同时打开油管排水,利用流体流动在射孔段附近产生的负压,加强地层中流体对地层孔道的冲刷效果。排出污水,利用转水泵全部注入污水罐中,经过处理注入地层。这项技术操作简便,节能环保,能够在地层压力增加时起到迅速降压增注的作用。经现场试验,经过48 h的井下反排,可以有效降低Y气田2#污水回注井2~3 MPa,在泵压稳定情况下日回注水量增加18~25 m³。

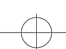
4.2.3 油管外喷内涂技术　污水井油管外壁是应用“外喷涂技术”对油管外壁进行双金属复合喷涂,将13Cr丝材、Al丝材,稀土以及HF52封孔剂,按照相关比例及喷涂顺序,在经过喷砂除锈作业的油管外壁进行喷涂。油管内壁则是应用“内挤替”技术,将环氧富锌粉末涂层喷涂在油管内壁,实现对油管内壁的保护[12]。经过现场实验验证经“外喷内涂”处理后油管耐腐蚀性比普通N80油管可增加3~5 a的使用寿命。

5 结论

(1) Y气田污水回注井油、套管腐蚀结垢严重,影响了该气田污水回注能效。造成污水井腐蚀结垢的主要原因是Y气田回注污水中含有多种成垢、腐蚀的因子,现场处理污水的工艺相对简单,不具备深度处理能力等。致使回注井油套管结垢产生了缩颈和垢下腐蚀,并对地层造成了一定程度的堵塞。

(2) 单一技术不能够解决Y气田污水井油套管结垢、腐蚀问题,需要通过“控制回注水水质”与“井筒除垢防腐”同步进行。通过节点控制技术、两级串联过滤,控制回注水水质,应用“外喷内涂”的油管涂层技术提升污水井油管抗腐蚀性能,并定期维护清洗,可延长油管使用寿命3~5 a。

(3) “双井交替、小排量间歇注水”给污水井提供了一定工作缓冲时间,降低水中杂质未及渗入地层



而在管柱表面成垢的因素。在定期通过污水井负压返排，复合酸洗等技术对污水井进行清洗维护，可以有效降低污水井结垢、堵塞地层的问题，提高污水井工作效能。

参考文献

[1] 曹怀山, 谭云贤, 罗杨等. 注水井腐蚀原因分析及防护对策 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(2): 151

[2] 田建峰, 常永峰, 王兴龙等. 长庆气田污水回注井井筒腐蚀现状及对策 [J]. 中外能源, 2010, 15(3): 102

[3] 吕乃欣. 长北气田污水回注井堵塞原因分析及处理方法研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2011

[4] 王晓飞. 污水回注可行性评价指标分析研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2011

[5] 马青庄, 温淑新, 杨建平等. 前大油田腐蚀结垢的原因及对策 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(5): 299

[6] 娄勇. 注水井管柱结垢与清理措施研究 [D]. 大庆: 大庆石油学院, 2008

[7] 王香东. 吐哈油田污水处理技术评价与技术研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2011

[8] SY/T6596—2004. 气田水回注方法 [S]

[9] 刘兴宇. 油田注聚含油污水纤维滤料过滤器性能研究与应用 [D]. 大庆: 大庆石油学院, 2004

[10] 王忠辉. 油田污水回注阻垢剂的研制 [D]. 大庆: 大庆石油学院, 2005

[11] 肖荣鸽, 周加犬, 易冬蕊等. 油田污水回注系统防腐蚀结垢工艺改造 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(2): 147

[12] 张志勇. 注水井管柱结垢防治技术研究与现场试验 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2012